

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-087608#

(43)Date of publication of application : 29.03.1994

(51)Int.Cl.

G01B 33/12

(21)Application number : 04-263088

(71)Applicant : OHARA INC

(22)Date of filing : 04.09.1992

(72)Inventor : OCHI YASUO
OHARA KAZUO
RIYUU TENSEN
MAEKAWA MASASHI

(54) PRODUCTION OF MONODISPERSIVE SPHERICAL SILICA

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method where monodispersive spherical silica particles of 0.1-10 μ m average particle diameter and \leq 15% fluctuation factor are easily and effectively obtained.

CONSTITUTION: The method consists of a pretreatment process where an alkoxysilane, alkali adjusted water and organic solvent are continuously injected into a prereaction tank and mixed to form a silicic acid-contg. liquid which is hydrolysate of the alkoxysilane and a main reaction process where liquid contg. the hydrolysate is continuously fed into a main reaction tank holding reaction liquid which the seeds of spherical silica are dispersed in an alkaline organic dispersion medium and the fine silica formed by dehydration condensation of the hydrolysate is stuck to the surface of the seeds, causing the particles to grow, allowing them to have large diameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3330984

[Date of registration] 19.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] ** Pour alkoxysilane, an alkali pondage, and an organic solvent in a preliminary reaction tub continuously, and mix. The conditioning process used as the liquid containing the silicic acid which is the hydrolyzate of alkoxysilane, ** Supply the liquid containing the above-mentioned hydrolyzate continuously in the main reaction tub in which the reaction mixture which made the alkaline organic dispersion medium distribute seed of a spherical silica was held. The manufacture approach of a mono dispersion spherical silica including the main reaction process which the detailed silica generated by the dehydration condensation reaction of the above-mentioned hydrolyzate is made to adhere to the above-mentioned seed's front face, and a particle is grown up, and is major-diameter-ized.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Submicron one to a micron unit has a spherical particle size, and the powder of the silica which particle size distribution become from a very narrow particle attracts attention as an ingredient suitable for the application to the spacer of a liquid crystal display, various kinds of fillers, the filler for chromatographies, precision abrasives, etc. This invention relates to the approach of growing up seed of a spherical silica and major-diameter-izing, especially the new approach carry out hydrolysis and dehydration condensation polymerization of the alkoxysilane, and mean particle diameter obtains 0.1 thru/or a 10-micrometer mono dispersion spherical silica in order to obtain the powder of such a silica. In this specification, mono dispersion means that the coefficient of variation (percentage value of the standard deviation of the particle diameter on the basis of mean particle diameter) of particle size distribution is 15% or less.

[0002]

[Description of the Prior Art] The method of carrying out hydrolysis / dehydration condensation polymerization of the alkoxysilane, and obtaining an about 0.05-2-micrometer mono dispersion spherical silica is well-known (69 W. Stober, Journal of Colloid & Interface Sci., 26, 62- 1968). It is as follows when this reaction is described taking the case of a tetra-ethoxy silane. First, if pH regulators, such as water, aqueous ammonia, etc. of an initial complement, are added and stirred in the raw material liquid which diluted the tetra-ethoxy silane with ethyl alcohol and it is made mixed liquor, as shown in the ** 1 following formula, it will hydrolyze with the water in addition liquid, and the ethoxy silane in raw material liquid will become a silicic acid and ethyl alcohol. Subsequently, if the concentration in liquid of a silicic acid reaches a supersaturating point, as shown in ** 2 formula, when a very detailed silica generates by the dehydration condensation polymerization, and this concentrates gradually and major-diameter-izes, it will become the spherical silica to which particle size was comparatively equal according to the reaction condition.

[0003]

[Formula 1]

$$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad [0004]$$

[Formula 2] $\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad [0005]$ In the meantime, mixed liquor is changed translucent from a transparent condition, and transparency reduces it, and it increases whenever [of nebula].

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Industrial Application] Submicron one to a micron unit has a spherical particle size, and the powder of the silica which particle size distribution become from a very narrow particle attracts attention as an ingredient suitable for the application to the spacer of a liquid crystal display, various kinds of fillers, the filler for chromatographies, precision abrasives, etc. This invention relates to the approach of growing up seed of a spherical silica and major-diameter-izing, especially the new approach carry out hydrolysis and dehydration condensation polymerization of the alkoxysilane, and mean particle diameter obtains 0.1 thru/or a 10-micrometer mono dispersion spherical silica in order to obtain the powder of such a silica. In this specification, mono dispersion means that the coefficient of variation (percentage value of the standard deviation of the particle diameter on the basis of mean particle diameter) of particle size distribution is 15% or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] The method of carrying out hydrolysis / dehydration condensation polymerization of the alkoxysilane, and obtaining an about 0.05-2-micrometer mono dispersion spherical silica is well-known (69 W. Stober, Journal of Colloid & Interface Sci., 26, 62- 1968). It is as follows when this reaction is described taking the case of a tetra-ethoxy silane. First, if pH regulators, such as water, aqueous ammonia, etc. of an initial complement, are added and stirred in the raw material liquid which diluted the tetra-ethoxy silane with ethyl alcohol and it is made mixed liquor, as shown in the ** 1 following formula, it will hydrolyze with the water in addition liquid, and the ethoxy silane in raw material liquid will become a silicic acid and ethyl alcohol. Subsequently, if the concentration in liquid of a silicic acid reaches a supersaturating point, as shown in ** 2 formula, when a very detailed silica generates by the dehydration condensation polymerization, and this concentrates gradually and major-diameter-izes, it will become the spherical silica to which particle size was comparatively equal according to the reaction condition.

[0003]

[Formula 1]

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [0004]

[Formula 2] $\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ [0005] In the meantime, mixed liquor is changed translucent from a transparent condition, and transparency reduces it, and it increases whenever [of nebula]. It is in the condition which became a little translucent [from transparency] in visible, and it is most difficult for the already very detailed silica to generate, for the opaque silica which a large number major-diameter-ized in reaction mixture also in this condition although it was, and carried out and changed into the condition of nebula and the opaque silica of a minor diameter thru/or the detailed silica to be somewhat intermingled as it concentrates and is major-diameter-ized, and to obtain the mono dispersion spherical silica of the major diameter of 10 micrometers from this mixed liquor directly.

[0006]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] The approach of growing up a mono dispersion spherical silica particle from the silica kind particle of this invention, as above-mentioned By carrying out condensation polymerization on the front face of the silica kind particle which distributed in the solvent the hydrolyzate obtained at the conditioning process which makes alkoxysilane hydrolyze, and this process, and carrying out by dividing the main reaction process into which a particle is grown up Mean particle diameter is 0.1-10 micrometers, and since coefficient of variation can obtain easily the particle of 15% or less of mono dispersion spherical silica efficiently compared with a conventional method, it is useful on industry.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention cancels the above-mentioned fault seen by the conventional manufacturing technology, and is in the range whose mean particle diameter is 0.1-10 micrometers, and coefficient of variation is about 15% or less of spherical silica to offer [easy and] the new manufacture approach which can be acquired to stability.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research for this invention persons to attain said purpose, the above-mentioned fault seen by the conventional seed grown method In order to drop serially raw material liquid, and water and the addition liquid for pH adjustment containing the alkoxysilane of a small amount, to supply them separately into reaction mixture and to hydrolyze alkoxysilane in reaction mixture, In having stirred reaction mixture by the usual stirring actuation, it was surmised that it was because it is hard to mix at the mass whole reaction mixture with the above-mentioned raw material liquid and each addition liquid equally. And by experiment, when based on the conventional seed grown method, the particle growth by the join aggregate to seed of the detailed silica by the condensation polymerization following a hydrolysis reaction in the reaction mixture in a top Norikazu tub and this which the condition of new silica generation became heterogeneous locally, consequently was generated confirmed heterogeneity-izing locally.

[0010] then, as a result of examining the solution means of the above-mentioned technical problem, this invention persons saw that the following approach was effective, it was in them, and they resulted in broth this invention. That is, the solution principle of this invention avoids that the hydrolysis reaction of alkoxysilane and the growth of seed to add carry out a concurrency in the reaction mixture of one tub as much as possible, and is to make it make it carry out by dividing both in a separate location. It succeeded in it being stabilized easily and obtaining an expected mono dispersion spherical silica by carrying out by dividing into a separate process, without making these two processes coexist within 1 tub.

[0011] The description of this invention which was based on this solution principle pours continuously ** alkoxysilane, an alkali pondage, and an organic solvent into a claim in a preliminary reaction tub as a publication, and is mixed.

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Below, the suitable example of this invention is explained with the example of a comparison.

(Example 1) With vertical ellipse tubed, in order to give the hasty action prevention function of liquid to the interior, with the micro tube pump, the ethanol solution which contains an ethoxy silane 1.6 mol/l, and the ethanol solution 25vol(s).% Containing the aqueous ammonia of pH12.5 were poured the rate for 0.25ml/, respectively, and it stirred and mixed from the upper part of the preliminary reaction tub (capacity of 10ml) which equipped vertical axes with the stirring rod furnished with two or more level wings. pH of this mixed liquor is 11.9 and solution temperature is 20 degrees C. The residence time in a tub of pouring liquid is 1 minute, and the ethoxy silane in liquid ends a necessary reaction, becomes a uniform hydrolysis solution, i.e., a silicic-acid solution, and it reaches the lower part of a preliminary reaction layer in the meantime. On the other hand, in the main reaction layer (capacity of 1l.), diluent powder is carried out to 100ml of alkaline ethanol solvents containing ammonia, and it has held so that it may become 6×10^{13} numbers [/l.] concentration about the silica monodisperse particle of the mean particle diameter of 0.343 micrometers, and 9% of coefficient of variation beforehand obtained by hydrolysis and condensation polymerization of alkoxysilane.

[0019] Subsequently, the particle growth from a seed particle was made to perform by carrying out dropping supply of the solution containing the silicic acid obtained from the lower tap hole of a preliminary reaction tub by the above-mentioned hydrolysis continuously at a main reaction tub, and carrying out stirring mixing with the alkaline organic solvent (temperature; 10 degrees C) which distributed seed of the silica in a main reaction tub.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 8 7 6 0 8

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 3 月 29 日

(51) Int. Cl. ⁵

C01B 33/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 7202-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 2 6 3 0 8 8

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 9 月 4 日

(71) 出願人 0 0 0 1 2 8 7 8 4

株式会社オハラ

神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号

(72) 発明者 越智 康雄

神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号

株式会社オハラ内

(72) 発明者 大原 和夫

神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号

株式会社オハラ内

(72) 発明者 劉 天泉

千葉県市川市曾谷 4 丁目 8 番 1 2 号

(72) 発明者 前川 正史

神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号

株式会社オハラ内

(54) 【発明の名称】 単分散球状シリカの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 平均粒径が 0.1 ~ 10 μ m、変動係数が 15 % 以下の単分散球状シリカ粒子を容易に効率よく得る方法を提供する。

【構成】 アルコキシシラン、アルカリ調整水および有機溶媒を、連続的に予備反応槽内に注加し混合して、アルコキシシランの加水分解物であるケイ酸を含む液とする予備処理工程と、上記加水分解物を含む液を、アルカリ性有機分散媒に球状シリカのシードを分散させた反応液が収容された主反応槽内に連続的に供給して、上記加水分解物の脱水縮合反応により生成した微細なシリカを上記シードの表面に付着させて粒子を成長させ大径化する主反応工程とを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ①アルコキシシラン、アルカリ調整水および有機溶媒を、連続的に予備反応槽内に注加し混合して、アルコキシシランの加水分解物であるケイ酸を含む液とする予備処理工程と、②上記加水分解物を含む液を、アルカリ性有機分散媒に球状シリカのシードを分散させた反応液が収容された主反応槽内に連続的に供給して、上記加水分解物の脱水縮合反応により生成した微細なシリカを上記シードの表面に付着させて粒子を成長させ大径化する主反応工程とを含む単分散球状シリカの製造方法。

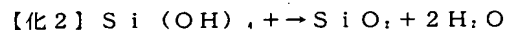
【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 粒径がサブミクロンからミクロン単位の球状で粒度分布が極めて狭い粒子からなるシリカの粉粒は、液晶表示装置のスペーサ、各種の充填材、クロマトグラフィー用充填材、精密研磨材等への用途に適する材料として注目されている。本発明はこのようなシリカの粉粒を得るため、球状シリカのシードを成長させて大径化する方法、特にアルコキシシランを加水分解および脱水縮重合して平均粒子径が 0.1 ないし 10 μm の単分散球状シリカを得る新規な方法に関する。本明細



【 0 0 0 4 】



【 0 0 0 5 】 この間に、混合液は透明な状態から半透明に転じ、透明度が減じて白濁の度を増す。可視的に透明からやや半透明になった状態で、すでに極めて微細なシリカが生成しており、それが結集して大径化されるにつれて不透明ないし白濁の状態になるが、この状態でも反応液内には多数の大径化したシリカと小径のシリカないし微細なシリカが多少混在しており、この混合液から直接に 10 μm といった大径の単分散球状シリカを得ることは至難である。

【 0 0 0 6 】 そこで、この球状シリカを含む液を反応液とし、またはこの液から分別して得た球状シリカを別に調整した分散媒に分散させてなる液を反応液として、これにアルコキシシランをアルコール等の有機溶媒に溶かした原料液を連続滴下するとともに、反応に必要な水および pH 調整液等の添加液を連続滴下し、反応液中において上記化 1 式および化 2 式に示した反応により新たに生成した微細なシリカをシードに結集体させて、さらに大径化する。このことも知られている（特開昭 62-275005 号公報、特開昭 63-210016 号公報等）。

【 0 0 0 7 】 このシード成長方式では一般に、シードを分散させた一槽内の反応液中に、上記のアルコキシシラン原料液を逐次連続滴下して供給するほか、反応に必要な水および pH 調整用の添加液を別々の供給源から滴下供給し、上記原料アルコキシシランの加水分解反応とこ

書において、単分散とは粒度分布の変動係数（平均粒子径を基準とする粒子径の標準偏差の百分率値）が 15 % 以下であることをいう。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 アルコキシシランを加水分解・脱水縮重合して 0.05 ~ 2 μm 程度の単分散球状シリカを得る方法は公知である（W. Stober, Journal of Colloid & Interface Sci., 26, 62-69, 1968）。この反応をテトラエトキシシランを例にとりて述べると次のとおりである。まず、テトラエトキシシランをエチルアルコールで希釈した原料液に、必要量の水とアンモニア水等の pH 調整剤とを添加し攪拌して混合液にすると、次の化 1 式に示すように、原料液中のエトキシシランが添加液中の水により加水分解されて、ケイ酸とエチルアルコールになる。ついで、ケイ酸の液中濃度が過飽和点に達すると、化 2 式に示すように、その脱水縮重合により極めて微細なシリカが生成し、これが次第に結集して大径化することにより、反応条件に応じて比較的粒径の揃った球状シリカとなる。

【 0 0 0 3 】

【化 1】

れに続く脱水縮重合反応によるシリカの生成とを、上記反応液を収容した一槽内で並行して進行させる。この方式によると確かにシードの径を増大させることができるが、それと同時に反応液中において上記シードの成長に寄与しない微細なシリカおよび小径の球状シリカを新たに生成しやすく、シードの成長も不均一となり、その結果粒度分布のシャープな所期の粒径の球状シリカを安定して製造しにくいのが実情である。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の製造技術にみられる上記の欠点を解消し、平均粒径が 0.1 ~ 10 μm の範囲にあり、変動係数が 15 % 以下の球状シリカを容易かつ安定に得ることができる新規な製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記目的を達成するための研究を重ねた結果、従来のシード成長法にみられる上述の欠点は、反応液中に少量のアルコキシシランを含む原料液と水や pH 調整用の添加液とを別々に逐次滴下して供給し、反応液中でアルコキシシランを加水分解するため、反応液を通常の攪拌操作によって攪拌したのでは、上記原料液と各添加液とを大容量の反応液全体に均等に混和し難いからではないかと推測した。そして実験により、従来のシード成長法によるときは上記一槽内の反応液中での加水分解反応とこれに続く縮重合による新たなシリカ生成の状態が局所的に不均質となり、その結果、生成した微細なシリカのシードへの結集

合体による粒子成長が、局部的に不均質化することを確かめた。

【0010】そこで本発明者らは、上記課題の解決手段を検討した結果、つぎの方法が有効であることをみだし本発明に至った。すなわち、本発明の解決原理は、添加するアルコキシシランの加水分解反応とシードの成長とが一槽の反応液中で同時並行するのを可及的に避け、両者を別々の場所で分けて行わせるようにするにある。この2つの過程を一槽内で併存させることなく、別々の過程に分けて行うことによって所期の単分散球状シリカを容易に安定して得ることに成功した。

【0011】この解決原理に依拠した本発明の特徴は、特許請求の範囲に記載のとおり、①アルコキシシラン、アルカリ調整水および有機溶媒を、連続的に予備反応槽内に注加し混合して、アルコキシシランの加水分解物であるケイ酸を含む液とする予備処理工程と、②上記加水分解物を含む液を、アルカリ性有機分散媒に球状シリカのシードを分散させた反応液が収容された主反応槽内に連続的に供給して、上記加水分解物の脱水縮合反応により生成した微細なシリカを上記シードの表面に付着させて粒子を成長させ大径化する主反応工程とを含む単分散球状シリカの製造方法にある。

【0012】（発明の一般説明）本発明方法の構成の特徴を順次説明すると以下のとおりである。

予備処理工程；予備処理工程では、有機溶媒中のアルコキシシランを水およびアルカリ調整水を用いて加水分解し、ケイ酸を含む液を調整する。アルコキシシラン、アルカリ調整水および有機溶媒は、従来アルコキシシランの加水分解・縮合反応を利用したシリカ粒子の製造に用いられるものであればよい。アルコキシシランとしては、テトラエトキシシラン（ケイ酸エチル）やテトラメトキシシラン（ケイ酸メチル）が好適であり入手も容易である。有機溶媒としては、エタノール、メタノールおよびプロパノール等が好適である。アルカリ源としては、アンモニアや苛性ソーダを用いるのがよい。

【0013】アルコキシシランは、予め有機溶媒に溶かしておくことが好ましい。予備反応槽中に投入される液中のアルコキシシランの濃度は $0.1 \text{ mol/l} \sim 2 \text{ mol/l}$ の範囲に調整するのがよい。（この場合の溶媒中の濃度はいずれも $15 \text{ vol. \%} \sim 40 \text{ vol. \%}$ の濃度範囲が好適である。アルコキシシランの溶媒中の濃度がこの範囲外だと不都合を生ずる。）

アルカリは、予備処理工程におけるアルコキシシランの加水分解および主反応工程におけるシリカの生成のための縮重合において、反応触媒として作用する。反応速度の調整とシリカ粒子の溶解防止のため、水を加えて $\text{pH} 11 \sim 14$ のアルカリ調整水として用いる。アルカリ調整水中の水は、予備処理の反応液に水の濃度が $1 \sim 50 \text{ mol/l}$ となるよう調整しておく。

【0014】アルカリ調整水も、予め有機溶媒に溶かし

ておくのが好ましいが、溶媒中の濃度は $12.5 \text{ vol. \%} \sim 50 \text{ vol. \%}$ とするのが好適である。溶媒中のアルカリ調整水の濃度が高すぎると、加水分解が大きくなりすぎ、また低すぎると加水分解速度が小さくなって未反応のアルコキシシランが残り、いずれも主反応工程でのシリカ粒子の粒径の制御が困難になる。

【0015】予備処理に際して、所定の pH 値に調整したアルカリ調整水を有機溶媒に溶解した後、この液の温度を予備処理槽の設定温度に合わせ、またアルコキシシランも所定濃度となるよう有機溶媒に溶解した後、この液の温度を同様に合わせる。ついで、これらの液を予備処理槽に連続して注加し、攪拌混合する。槽内では主として化1式の加水分解反応が生じ発熱するが、熱量は小さいため混合反応液の温度調整は容易に行い得る。反応温度は、アルコキシシランや有機溶媒、アルカリ調整水の沸点、凝固点を考慮して適宜に決める。温度は通常 $0 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。予備反応の温度は、主反応の温度と一致させる必要はなく、最終製品の粒径分布や製造効率を向上させるため異なる温度とすることができる。

【0016】予備処理工程を終了した液の主反応槽内への供給速度は、主反応槽内のシリカ種粒子の濃度および液量により異なるが、速度が過大であると自己核発生が生じやすく、速度が過小になると粒子成長が遅滞するので、一般にシリカのシード1個当たり加水分解物 $3 \times 10^{-11} \sim 3 \times 10^{-14} \text{ mol/l}$ 以下とすることが好ましい。

【0017】主反応工程；予め主反応槽に収容するシリカのシードは、粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下にあり、粒径の変動係数が 15% 以下のものがよい。シード粒子はアルカリ性有機溶液中に分散させておく必要があり、その数濃度が低いと反応槽内で生成した微細なシリカがシードに集結合体せずに独立した自己核を生成して粒度分布が悪化し、数濃度が高いと成長した球状シリカ粒子が凝集しあって粗大化するので、 $1 \times 10^{10} \text{ ケ/l} \sim 1 \times 10^{14} \text{ ケ/l}$ の範囲、好適には $1 \times 10^{11} \text{ ケ/l} \sim 1 \times 10^{13} \text{ ケ/l}$ の範囲とすべきである。このシード粒子を分散させる有機分散媒としては、予備処理工程で使用する上記溶媒と同様のものを使用することができる。この液の pH は、縮合反応を安定化させ粒径の揃った球状のシリカ粒子を得るため、前記適宜のアルカリ源を用いて pH 値を調整し、予備処理工程を経て供給されるケイ酸溶液の pH 値と一致させることが好ましい。

【0018】

【実施例】つぎに、本発明の好適な実施例について比較例とともに説明する。

（実施例1）縦長円筒状で、内部には液の先走り防止機能をもたせるため垂直軸に複数個の水平羽根を取り付けた攪拌棒を備えた予備反応槽（容量 10 ml ）の上部から、マイクロチューブポンプにより、エトキシシランを

1. 6 mol/l 含むエタノール溶液と、pH 12.5 のアンモニア水を 25 vol. % 含むエタノール溶液とを、それぞれ 0.25 ml/分の速度で注加して攪拌し混合した。この混合液の pH は 11.9 であり、液温は 20℃ である。注加液の槽内平均滞在時間は 1 分であり、この間に液中のエトキシシランは所要の反応を終了し、均一な加水分解溶液すなわちケイ酸溶液となって予備反応層の下部に達する。一方主反応層（容量 1 l）内には、予めアルコキシシランの加水分解・縮重合によって得られた平均粒子径 0.343 μm、変動係数 9% のシリカ単分散粒子を 6×10^{13} ケ/l の個数濃度となるように、アンモニアを含むアルカリ性エタノール溶媒 100 ml に希釈分散させて収容してある。

【0019】 予備反応槽の下部流出口から上記加水分解によって得られたケイ酸を含む溶液を連続的に主反応槽に滴下供給し、主反応槽内のシリカのシードを分散したアルカリ性有機溶媒（温度：10℃）と攪拌混合することによってシード粒子からの粒子成長を行わせた。23 時間後にケイ酸溶液の供給を停止し、得られたスラリーを固液分離し、SEM 写真観察によって粒子径を評価したところ、平均粒径が 1.60 μm、変動係数が 4% の単分散球状シリカ粒子を得ることができた。なお、SEM による写真観察は日本電子株式会社製 JXA-840A 型を利用して行った。

【0020】（実施例 2）実施例 1 で用いた予備反応槽（ただし、容量 20 ml）を用い、その上部からマイクロチューブポンプにより、プロポキシシランを 1.6 mol/l 含むエタノール溶液と、pH 12.5 のアンモニア水を 25 vol. % 含むエタノール溶液とをそれぞれ 0.25 ml/分の速度で注加して攪拌し混合した。この混合液の pH は 11.9 であり、液温は 10℃ である。注加液の槽内平均滞在時間は 2 分であり、この間に液中のプロポキシシランは所要の反応を終了し、均一な加水分解溶液すなわちケイ酸溶液となって予備反応槽の下部に達する。一方主反応槽（容量 1 l）内には、実施例 1 と同様、予めアルコキシシランの加水分解・縮重合によって得られた平均粒子径 0.343 μm、変動係数 9% のシリカ単分散粒子を 6×10^{13} ケ/l の個数濃度となるように、アンモニアを含むアルカリ性エタノール溶媒 100 ml に希釈分散させて収容してある。

【0021】 予備反応槽の下部流出口から上記加水分解によって得られたケイ酸を含む溶液を連続的に

主反応槽に滴下供給し、主反応槽内のシリカのシードを分散したアルカリ性有機溶媒（温度：8℃）と攪拌混合することによってシード粒子からの粒子成長を行わせた。25 時間後にケイ酸溶液の供給を停止し、得られたスラリーを固液分離し、SEM 写真観察によって粒子径を評価したところ、平均粒径が 2.53 μm、変動係数が 3% の単分散球状シリカ粒子を得ることができた。

【0022】（比較例）実施例 1 において用いたのと同じ組成のエトキシシランのエタノール溶液およびアルカリ調整水エタノール溶液を、同実施例で用いたのと同じシリカのシード粒子のエタノール分散液を入れた主反応槽内にそれぞれ直接滴下供給し、実施例と同様の条件でシード粒子を成長させた。得られたスラリー生成物について、前同様に粒子径を評価したところ、その平均粒径が 0.95 μm であって、粒子径分布図の形状は平均粒径を中心とするピークから粒子径の小さな方にかけて長く裾を引いており、変動係数が 23.3% の多分散な粒子分布を示していた。したがって、予備処理工程によりアルコキシシランを予め加水分解させてから、この加水分解物を含む液を、シリカの種粒子を分散させた主反応液に加えて粒子の成長を制御することがシリカ粒子を安定的に効率よく成長させるのに必要かつ有益であることが実証された。

【0023】 以上に本発明の実施例を示したが、本発明の実施は上述した実施例に限られるものではない。すなわち、実施例 1 の方法によって得た平均粒径が 1.6 μm 程度のシリカ粒子を主反応液から分別し、これをシードとして分散した液を主反応液として用い、さらに前同様の予備反応液を滴下して粒子の成長を行うことも容易であり、これによって任意の粒径をもつ種々の用途に適する単分散球状シリカの粉粒を容易に得ることができる。

【0024】

【発明の効果】 上述のとおり、本発明のシリカ種粒子から単分散球状シリカ粒子を成長させる方法は、アルコキシシランを加水分解させる予備処理工程とこの工程で得られた加水分解物を溶媒中に分散したシリカ種粒子の表面上に縮重合させ、粒子を成長させる主反応工程を分けて行うことにより、平均粒径が 0.1 ~ 10 μm で、変動係数が 15% 以下の単分散球状シリカの粒子を、従来法に比べて容易に効率よく得ることができるので、産業上有用である。